

**КЫРГЫЗ РЕСПУБЛИКАСЫНЫН УЛУТТУК ИЛИМДЕР АКАДЕМИЯСЫ
ХИМИЯ ЖАНА ФИТОТЕХНОЛОГИЯЛАР ИНСТИТУТУ**

**КЫРГЫЗ РЕСПУБЛИКАСЫНЫН
БИЛИМ БЕРҮҮ ЖАНА ИЛИМ МИНИСТРЛИГИ**

ОШ МАМЛЕКЕТТИК УНИВЕРСИТЕТИ

ДИССЕРТАЦИЯЛЫК КЕҢЕШ Д 02.17.561

**Кол жазма укугунда
УДК 546.863:669(575.2)(043.3)**

Тунгучбекова Жылдыз Тунгучбековна

**КЫЧКЫЛ ЧӨЙРӨДӨ СУРЬМА КЕК КАЛДЫГЫН АЖЫРАТУУ
ПРОЦЕССИН ФИЗИКО-ХИМИЯЛЫК МОДЕЛДЕШТИРҮҮ
ЖАНА СУРЬМАНЫН КЫЧКЫЛЫН (III) АЛУУ**

02.00.01 - органикалык эмес химия

химия илимдеринин кандидаты илимий даражасын
изденип алуу үчүн жазылган диссертациянын
авторефераты

Бишкек - 2019

Диссертациялык иш Кыргыз Республикасынын Улуттук илимдер академиясынын химия жана фитотехнологиялар институтундагы сурьманын жана сейрек кездешкен металлдардын химиясы жана технологиясы лабораториясында аткарылды

Илимий жетекчи:

Маймеков Зарлык Капарович,
КР инженердик академиянын академиги,
техника илимдеринин доктору, профессор,
Кыргыз-Түрк «Манас» университети,
«Экологиялык инженерия» бөлүмүнүн
башчысы

Расмий оппоненттер:

Маметова Алтынай Сулеймановна,
химия илимдеринин доктору, доцент, Ош
мамлекеттик университети, медициналык
факультет, «Жалпы клиникалык биохимия жана
патофизиология» кафедрасынын башчысы

Абдыкеримова Качкын Шариповна,
химия илимдеринин кандидаты, И.Арабаев
атындагы Кыргыз мамлекеттик университети,
«Жалпы биология жана билим берүү
технологиясы» кафедрасынын доцентти

Жетектөөчү мекеме:

А.Б. Бектуров атындагы химия илимдери институту
АК, Казахстан Республикасы, Алматы ш.,
Уалиханов, 106.

Диссертация жактоо күнү 2019 жылы «12» «апрель» саат «12⁰⁰»
Кыргыз Республикасынын Улуттук илимдер академиясынын Химия жана
фитотехнологиялар институтунун, Ош мамлекеттик университетинин
диссертациялык кеңешинин жыйынында болот, дареги: 720071, Бишкек ш.,
Чүй проспекти, 267

Диссертация менен Кыргыз Республикасынын Улуттук илимдер
академиясынын борбордук илимий китепканасында, дареги: 720071, Бишкек
ш., Чүй проспекти, 265-а жана Ош мамлекеттик университетинин илимий
китепканасында, дареги: 723500, Ош ш., Ленин көчөсү, 331 таанышса болот
жана Д 02.17.561 диссертациялык кеңештин сайтында: www.inftnaskr.kg.

Автореферат 2019 жылдын 11 мартта таратылды

Диссертациялык кеңештин
илимий катчысы
х.и.д., профессор

Камбарова Г.Б.

ИШТИН ЖАЛПЫ МҮНӨЗДӨМӨСҮ

Диссертациялык теманын актуалдуулугу. Кыргыз Республикасындагы Кадамжай сурьма комбинаты (КСК) 1936 жылы ишке киргизилген. Баштапкы этапта, өндүрүш жергиликтүү кендерди иштетүүгө негизделген, бирок кендеги сурьманын үлүшү азайгандыктан, комбинат кийин алыскы жана жакынкы чет өлкөлөрдөн алынган чийки азыктарды иштетүүгө өткөн. Сурьма өндүрүүнүн гидро жана пирометаллургиялык процесстеринде ар кандай калдыктар пайда болуп, алар: таштанды кумдар (кварц, сланец сыныктары, хлорид, серицид, талаа шпаты, слюда, сурьма), штейн (Анхор-Сайдын түштүгүндө жайгашкан), шлак, куну жок кендер (Кадамжай кенинин калдыктары); кектер жана меш сыныктары катары топтолгон. Баардык ири таштандылар бир кыйла жер аянттарын ээлейт, андан тышкары, бул жер тилкелери кайрадан иштетилген эмес жана агынды суулардын таасири менен жылышууга кириптер. Комбинаттын туздуу электролиттик көлмөлөрү да, азыркы учурда көйгөлүү абалда турат. Алар жети бөлүктөн туруп, деңиз деңгээлинен 1000-1200 метр бийиктикте Катранбашы тоо кыркасы боюнча, Фергананы көздөй, түштүктөн түндүккө карай жайгашып, сурьманы гидрометаллургиялык жол менен өндүрүүдө пайда болгон суюктуктарды сактоо үчүн колдонулат. Ошентип, сурьма өндүрүшүндөгү калдыктардын өздүк эле эмес, глобалдык мүнөздөгү техногендик басымы жөнүндө сөз болуп жатат. Жогорудагы көрсөтүлгөн көйгөйлөрдү эске алуу менен сурьма жана анын калдыктары боюнча бир катар эксперименталдык жана теориялык изилдөөлөр жүргүзүлгөн [Соложенкин П.М., Усубакунов М.У., Баев С.А., Баткибекова М.Б., Жунушалиева Т.Ш., Маймеков З.К., Сатыбалдиев О.С. ж.б.].

Диссертациялык иште комбинаттын кек калдыгында сурьма антимонат кальций жана сурьма гидрооксокычкылы түрүндө кездешип, анын суммардык үлүшү 4,5% чегинде экендиги көрсөтүлгөн. Сурьма кек калдыктарын изилдөө энтропия максималдык жана Гиббс энергиясынын минималдык шартында аткарылды; катуу фазанын ажыроо процессинин физика-химиялык модели түзүлүп, андагы бирикмелердин газ-суюктук абалга өтүшү белгиленди, ага ылайыктуу сурьма кычкылдарын алуу, калдыктардын айлана-чөйрөгө болгон техногендик басымын азайтуу орун алды, бул жагдай берилген иштин актуалдуулугун аныктайт.

Диссертациялык теманын ири илимий программалар (долбоорлор) жана негизги илимий - изилдөө иштери менен байланышы. Диссертациялык иш Химия жана химиялык технология институтунун илим изилдөө иш планына: «Жаңы материалдарды алуу жана айлана-чөйрөнү коргоо максатында Кыргызстандын табигый минералдык жана техногендик заттарын кайра иштетүү»; бөлүк «Сурьма өндүрүшүнүн калдыктарынан сурьма жана мышьякты бөлүп алуунун калдыксыз жана экологиялык таза технологиясын иштеп чыгуу» (2011 - 2012 жж.); бөлүк «Сурьма жана сейрек кездешүүчү металлдарды кармаган кендерди жана калдыктарды комплекстүү кайра иштетүүнүн физика-химиялык жана термодинамикалык негиздерин

иштеп чыгуу» (2012 - 2015жж. жана 2016 - 2019 жж.) мамлекеттик каттоо № 0007080.

Иштин максаты. Сурьма кек калдыгын (КСК) газ-суюктук чөйрөсүндө ажыроотуунун физика-химиялык незизин түзүү жана кектин негизинде сурьма кычкылын (III) алуу.

Коюлган максаттарга ылайык изилдөөнүн төмөнкүдөй **маселелери аныкталды:**

- кек калдыгынын (КСК) фазалык жана элементтик курамын аныктоо;
- сурьма кек калдыгынын (КСК) ажыроо процессин термодинамикалык моделдештирүү, сурьманы кармаган компоненттердин жана бөлүкчөлөрдүн газ-суюктук чөйрөсүндө пайда болушу, өз ара айланыштары жана температурадан болгон таасирлерин аныктоо;

- КСК сурьма кек калдыгынан сурьманын кычкылын (III) алуунун принципалдык технологиялык схемасын түзүү.

Илимий иштин жанылыгы. КСК сурьма кек калдыгынын физика-химиялык модели түзүлдү жана биринчи жолу компоненттер менен бөлүкчөлөрдүн газ-суюк фазалардагы концентрациялык таралышы табылды. Сурьма, кек калдыгында антимонат кальций $\text{CaNaSb}_2\text{O}_6(\text{OH})$ жана сурьманын гидроксокычкылы $\text{SbSb}_2\text{O}_6(\text{OH})$ түрүндө кездешиши көрсөтүлдү. Жогорку температуралык кычкыл чөйрөдө сурьма кек калдыгы ажыраганда конденсирленген фазалар пайда болот: $\text{SiO}_2(\text{к})$, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к})$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к})$, $\text{MgSiO}_3(\text{к})$, $\text{CaSiO}_3(\text{к})$, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{к})$; $\text{Sb}_2\text{O}_4(\text{к})$, $\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{к})$. Сурьма кек калдыгындагы сульфиддик фаза туз кислотасынын чөйрөсүндө металлдардын хлориддери (FeCl_3 , NaCl), ошондой эле күкүрт кислотасынын чөйрөсүндө марганецтин кош кычкылы (IV) менен аракеттенишип сурьманын хлордук кычкылына (SbOCl) айланат, зыяндуу фосген жана күкүрттүү суутек бөлүнбөйт, ал эми SbOCl аммонийдин суу кычкылы же натрийдин карбонаты менен реакцияга кирип, сурьманын (III) кычкылын берет. Сурьма кек калдыгынан сурьманын кычкылын (III) алуунун принципалдык технологиялык схемасы түзүлдү.

Алынган жыйынтыктардын практикалык мааниси. Сурьма кек калдыгынын / $(\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ SiO}_2 - 25.5) + (\text{FeS}_2 - 21.2) + (\text{Fe}_3\text{O}_4 - 12.4) + (\text{Na}_6\text{FeS}_4\text{O}_{16} - 12.1) + (\text{Fe}_{1.05}\text{S}_{0.95} - 11) + \text{CaNaSb}_2\text{O}_6\text{OH} - 8.2) + (\text{SbSb}_2\text{O}_6\text{OH} - 5.4) + (\text{NaAlO}_2 - 2.65) + (\text{MgO} - 0.13) + (\text{CaO} - 1.67)$ / физика-химиялык жана термодинамикалык параметрлери органикалык эмес химия жана органикалык эмес заттардын технологиясында адистик усул катары колдонулушу ыктымал; сурьма кек калдыгын кычкыл чөйрөдө ажыратуунун жана сурьманын кычкылын (III) алуунун принципалдык технологиялык схемасы заттарды бөлүү жана тазалоо процесстеринде пайдалуу болуп эсептелет.

Диссертацияны алып чыгуунун жана жактоонун негиздери:

- КСК сурьма кек калдыгынын фазалык жана элементтик курамдары;
- сурьма кеги-кычкылтек (1), сурьма кеги (сурьманын сульфиди) - темир хлориди(III) - туз кислотасы (2), сурьма кеги (сурьманын сульфиди) - марганецтин кош кычкылы(IV) - күкүрт кислотасы - натрийдин

хлориди (3) системаларындагы компоненттердин концентрациялык көз карандылыктары;

- системанын физика-химиялык жана термодинамикалык параметрлери, касиеттеринин өзгөрүш мыйзам ченемдүүлүктөрү, фазалардын (г,с,к) пайда болуу шарттары;
- КСК сурьма кек калдыгын ажыратуунун принципиалдык технологиялык схемасы жана кектен сурьманын кычкылын (III) алуу.

Изилдөөчүнүн жеке салымы. Сурьманын кек калдыгына химиялык жана спектралдык анализдерди жүргүзүп, анын фазалык жана элементтик курамын табуу; сурьма кек калдыгын кычкыл чөйрөдө ажыратуу жана газ-суюктукта пайда болгон компоненттердин жана бөлүкчөлөрдүн тең салмактуулук курамын жана концентрациялык таралышын аныктоо; катуу фазаны баскычтуу жол менен эритүү жана анын негизинде сурьма кек калдыгынан сурьманын кычкылын (III) алуунун принципиалдык технологиялык схемасын түзүү.

Изилдөөлөрдүн жыйынтыктарын апробациялоо. Изилдөөнүн негизги жыйынтыктары боюнча эл аралык жана республикалык илимий конференцияларда билдирүүлөр жасалды: «Экология и жизнь» (Россия, Пенза, 2013); «Образование и наука в условиях социальной модернизации Казахстанского общества» (Казахстан, Тараз, 2013); «Насирдин Исанов - видный государственный деятель Кыргызской Республики» (КГУСТА, 2013); «International Conference on Civil and Environmental Engineering.ICOCEE (Cappadocia, 2015 - Nevsehir, TURKEY); «Техносферная безопасность: наука и практика» (Бишкек, КРСУ, 2015); «Минеральные ресурсы, подготовка инженерных кадров и проблемы освоения недр» ИГДиГТ при КГТУ МОН (КР, Бишкек, 2015); «Инновационная наука на пороге XXI века: эл аралык илимий конференция, Химия институтунун 75 - жылдыгына арналган» (НАН КР, ИХиФ, Бишкек, 2018); илимий семинарларда (кафедра «Промышленная безопасность» ИГДиГТ, 2018ж.); КТУ «Манас» Экологиялык инженерия бөлүмү (2018 ж) жана кеңейтилген лабораториялык жыйындарда (ИХиФ НАН КР, 2018 ж.) билдирүүлөр жасалды.

Диссертация натыйжаларынын жарыяламалардагы чагылышынын толуктуулугу. Диссертациянын натыйжалары боюнча жалпысынан 13 илимий макала жарыка чыкты, алардын ичинде РИНЦ системасына киргизилген эмгектер бар.

Диссертациянын түзүлүшү жана көлөмү. Диссертация кириш сөз, үч бөлүм, тыянак жана тиркемелерден турат. Колдонулган адабияттардын тизмеси 154 ысымды түзөт. Иш компьютердик текстте жазылып 177 баракты камтыйт, алардын ичинде 8 таблица, 21 сүрөт бар.

ИШТИН НЕГИЗГИ МАЗМУНУ

Кириш сөздө теманын актуалдуулугу, изилдөөлөрдүн маселелери, максаты, жолдору, жаңылыгы, илимий ишти алып чыгуунун жана жактоонун негиздери, практикалык баалуулугу, ошондой эле чыккан эмгектер, илимий жыйынтыктардын апробациясы жана диссертациянын түзүлүшү берилген.

Кек калдыктарын техногендик чийки зат катары кайра иштетүүнүн мүмкүнчүлүктөрү

Кек - кенден баалуу компоненттерди бөлүп алуу процессинде пайда болгон эрибеген катуу калдык. Гидро- жана пиро металлургияда кектерден (темирлүү, коргошундуу, цинктүү, кобальттуу, сурьмалуу, цирконийлүү, фторидтүү, гидраттуу, күкүрттүү, мышьяк-кальцийлүү, жез - сульфидтүү, темир - торийлүү, калай, алтынды кармаган эрибеген катуу калдыктар) металлдарды бөлүп алуу максатында кайра иштетүүнүн түрдүү мүмкүнчүлүктөрү каралган. Кек калдыктары боюнча диссертациялык иште белгиленген адабияттык баяндарда, аларды кайра иштетүүдө кычкыл чөйрөдө балкып эритүү жана көп кислоталык эритмелерде иштетүү мүмкүндүгү көрсөтүлдү. Кек калдыктары көп компоненттүү, техногендик кошулма түрдө кездешет, анын ичинде сурьма өндүрүшүнүн калдыктары бар, ошондуктан алардын айлана - чөйрөгө тийгизген таасирлерин азайтуу экологиялык мааниге ээ. Өзгөчө сурьма өндүрүүчү райондо экологиялык тобокелчиликти баалоо, иштетилген электролиттердин сазга айлануусун жана жер алдындагы сууларга кошулушун болтурбоо, ошондой эле сурьма калдыктарынын өсүмдүктөрдө жана топуракта сиңирилишин азайтуу үзгүлтүксүз илимий - практикалык изилдөөлөрдү жүргүзүп турууну талап кылат. Ушуга байланыштуу илимий адабиятта ар кыл жумуштар орун алды: сурьманы (III) көмүртектик нанотүтүкчөлөрү, темирдин суу кычкылы, гематиттик магнит нанобөлүкчөлөрү жана ферригидрит менен сордуруу; сурьманы (V) суудан кальций куму жана полимердик аниониттин жардамында темирдин гидрат кычкылдары менен арылтуу, ал эми сурьманын кошулмаларын суудан электрдик коагуляция жолу менен чыгаруу; суулуу эритмелерден сурьманы (III) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ турган көңдөйлүү матрицалар аркылуу сордуруп алуу; термодинамикалык анализ жүргүзүү жана кекти кислоталарда эритүү мезгилинде орун алган ыктымалдуу өз ара айланууларды баамдоо; баштапкы аралашмалардагы компоненттердин фазалык курамын жана элементтердин таралышын табуу; кектин кычкылдануу-калыбына келүүсүндөгү оптималдык балкып эрүү шартын табуу [Соложенкин П.М., Баев С.А., Баткибекова М.Б., Жунушалиева Т.Ш.]; көп компоненттүү «газ - суюктук - катуу зат» системсын изилдөө, катуу фазаны ажыратуу процессинин оптималдык параметрин аныктоо жана кычкыл чөйрөдө кекти (КСК) конверсиялоо технологиясын иштеп чыгуу [Маймеков З.К.] өзгөчө мааниге ээ экендиги белгиленген. Жогоруда жазылгандарды эске алып, бул иште Кадамжай сурьма комбинатынын (КСК) кек калдыгы анализденди, анын ажыроо процессинин физика - химиялык модели түзүлдү жана сурьманын кычкылын (III) кек калдыгынан алуунун принципалдык технологиялык схемасы иштелип чыкты.

Сурьма кек калдыгынын атомдук-абсорбциялык, рентген - фазалык, рентгенспектралдык анализдери жана растрдык электрондук микроскопия

Сурьма кек калдыгы атомдук - абсорбциялык спектрометр (AAnalyst 800, Perkin Elmer, табл.1) аркылуу анализденди. Анализде үлгү 373 - 383 К кургатылып жана ДСА 400 тибиндеги аппаратта майдаланып күкүмгө айланды. ESSA миксеринде катуу фазанын бөлүкчөлөрү 0,027 мм чейин андан ары майдаланып (элек анализи), падыша арагы (1 тажрыйба) жана көп кислоталуу (HNO_3 , HCl , HClO_4 , 2 тажрыйба) эритмелер менен суюк фазага өткөрүлдү. Биринчи тажрыйбада кек үлгүсүнө 66% падыша арагы кошулду жана ал 100°C бир жарым саат ысытылды. Аралашма муздагандан кийин, ага ички стандарт (400г индий 1литр эритмеде) кошулуп, колбаларда 12 саатка чейин аралаштырылды. Экинчи тажрыйбада, үлгү фторпластикалык стакандарда дистирленген суу менен нымдалып, ага HF жана $\text{HNO}_3:2\text{HCl}:2\text{HClO}_4$ кислоталарынын 1:1 катышындагы концентирленген эритме кошулду. Алынган масса 250°C үч саат бою ысытылды. Аралашма кургак буулантып айдалгандан кийин, муздатылды. Бир суткадан кийин 17°C үлгүгө анализ жасалды (корелляциялык коэффициент 0,9995, абанын нымдуулугу, психрометр боюнча 4,2%).

Сурьма кегиндеги негизги химиялык элементтерди дагы бир жолу тактоо жана башка элементтерди, алардын кошулмаларын аныктоо максатында индуктивдүү плазманын негизиндеги оптикалык эмиссиялык спектрометрдин (ICP OES Optima 7000, табл. 2) жардамында химиялык анализ жүргүзүлдү.

КСК кек калдыгынын фазалык курамы жарым сандык рентгенфазалык анализ (D8 Advance /Bruker/) менен аныкталды. Диффрактограмма жана тегиздиктер арасындагы аралыкты эсептөө, фазаларды табуу EVA, Search/match программалык жабдылыштардын негизинде PDF-2 күкүмдүк диффрактометрдин (3 табл., 1 - 2 сүрөт) базасын пайдаланып аныкталды, ошондой эле растрдык электрондук микроскопия, рентген-спектрдик микроанализ жүргүзүлдү (JXA-8230 JEOL фирмасы, электрондук зонддук микроанализатор, чыналуу 25кВ, ток 4нА). Үлгүлөр «НИССИН» фирмасынын эки жактуу көмүртектик ток өткөргүүчү жабышкак тасмаларына себеленди жана микроанализатордун латундук кармагычтарына бекитилип, баардык аншлифтерди байкоо жана өлчөө үчүн бирдей шарт түзүлдү. Кектеги сурьманын таралышын жана өлчөмүн аныктоо максатында сандык энергодисперсиялык спектрометрдик (ЭДС) анализ жасалды (элементтер боюнча кантирлөө ыкмасы). ЭДС анализинде электрондук нурдун диаметри 1мкм, кектин сүрөттөлүшү 100 жана 250 эсе чоңойтулуп биринчи сүрөттө берилди. Сүрөттө карангы элес элементтин жок же өтө аз санын, ал эми жарык элес кектеги элементтин санынын арбын экендигин билдирет. Ар түрдүү элестердин бири-бирине дал келиши элементтердин аралашмасын көрсөтөт.

Сурьманын кек калдыгын ажыратуу процессин физика-химиялык моделдөө жана кектин негизинде сурьманын кычкылын (III) алуу

Атомдук-абсорбциялык жана рентгенфазалык анализдердин негизинде сурьма кек калдыгынын физика-химиялык модели түзүлдү жана анын ажыроо процесси изилденди. Катуу фазанын анализдери кектин элементтик курамы татаал экендигин күрсөтүү (табл. 1): кадмий, хром, жез, сымап, молибден, никель, коргошун, цинк, мышьяк жана сурьма. Кектеги сурьманын өлчөмү 44016 - 44426 ppm (1ppm = 0,0001%), б.а. 4,4 % түздү. Оптикалык эмиссиялык спектрометрде негизги жана кошумча элементтер аныкталды (табл. 2): күмүш, алюминий, мышьяк, барий, бериллий, висмут, кальций, кадмий, кобальт, хром, жез, темир, сымап, калий, лантан, магний, марганец, молибден, натрий, никель, фосфор, сурьма, скандий, селен, олово, стронций, теллур, титан, уран, вольфрам, иттрий, цинк, цирконий; кектеги сурьманы кармалышы 3,53 - 4,18 %; темир 275270 - 290092 ppm же 27,52 - 29,00 %, натрий 87761 - 886002 ppm же 8,77 - 8,86 %; күкүрт 18,28 - 18,93 %.

Энергодисперсиялык анализде: O, Na, Si, S, K, Mn, Fe, Cu, Zn, Sb көрсөтүлгөн жана алардын өлчөмдөрү берилген (1 жана 2 сүрөт). Алынган натыйжалар боюнча кекте күкүрт, темир жана натрийдин массалык үлүштөрү башка химиялык элементтерге караганда көп (1 жана 2 табл.); кектеги сурьманын кармалышы 3,53 - 4,5 %.

КСК сурьма кек калдыгынын фазалык курамын аныктоо максатында, жарым сандык рентген-фазалык анализ жүргүзүлдү (3 - сүрөт, 3 - табл.) жана сурьма кекте кальцийдин антимонаты $\text{CaNaSb}_2\text{O}_6(\text{OH})$ жана сурьма гидрооксокычкылы $\text{SbSb}_2\text{O}_6(\text{OH})$ түрүндө кездешери тастыкталды.

КСК сурьма кек калдыгынын химиялык матрицасы түзүлдү (%) // $(\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ SiO}_2 - 25,5) + (\text{FeS}_2 - 21,2) + (\text{Fe}_3\text{O}_4 - 12,4) + (\text{Na}_6\text{FeS}_4\text{O}_{16} - 12,1) + (\text{Fe}_{1,05}\text{S}_{0,95} - 11) + \text{CaNaSb}_2\text{O}_6\text{OH} - 8,2) + (\text{SbSb}_2\text{O}_6\text{OH} - 5,4) + (\text{NaAlO}_2 - 2,65) + (\text{MgO} - 0,13) + (\text{CaO} - 1,67) + (\text{O}_2 - 100)$; элементтик курамы, моль/кг: Fe - 3,596, O - 38,417, Si - 0,579, S - 2,769, Na - 0,886, Ca - 0,246, Sb - 0,364, H - 0,154, Al - 0,161, Mg - 0,016//.

1 - таблица. Атомдук-абсорбциялык спектрометрдик (AAnalyst 800, Perkin Elmer) анализ боюнча КСК сурьма кегинин элементтик курамы (ppm / %)

үлгү	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Zn	Sb
кек	10086	29	83	890	4	0,9	95	8258	3310	44016
	1	0,0029	0,0083	0,0890	$4 \cdot 10^{-5}$	$0,9 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	0,8258	0,3310	4.4
кек	10427	29	85	897	5	0,9	93	8327	3279	44426
	1	0,0029	0,0085	0,0897	$5 \cdot 10^{-5}$	$0,9 \cdot 10^{-5}$	$9,3 \cdot 10^{-5}$	0,8327	0,3279	4,4

2 - таблица. Оптикалык - эмиссиялык спектрометрдик (ICP OES Optima 7000) анализ боюнча КСК сурьма кегинин элементтик курамы (ppm/%)

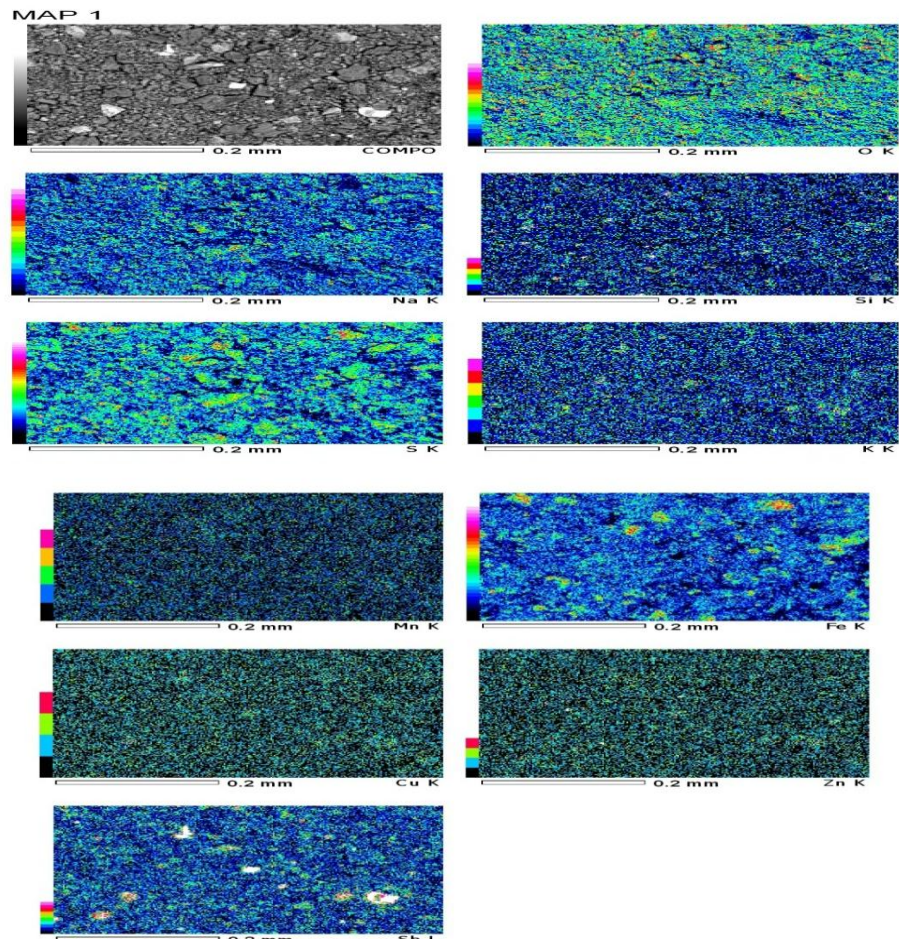
үлгү	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu
падыша - арагы менен ажыратуу											
кек	-1	149	313	47	-0,5	-3,5	1149	19	23	92	1185
	-1	0,0149	0,0313	0,0047	-0,5	-3,5	0,1149	0,1149	0,1149	0,0092	0,1185
көп кислоталык ажыратуу											
кек	-1	0,0341	0,0234	0,0030	-0,5	-3,5	0,0956	0,0019	0,0022	0,0485	0,1127
	-1	0,0341	0,0234	0,0030	-0,5	-3,5	0,0956	0,0019	0,0022	0,0485	0,1127

үлгү	Fe	Hg	K	La	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb
падыша - арагы менен ажыратуу											
кек	275270	-1	4562	-10	262	1387	52	88602	-1	234	2373
	27,5270	-1	0,4562	-10	0,0261	0,1491	0,0052	8,8602	-1	0,0234	0,2373
көп кислоталык ажыратуу											
кек	290092	-1	4578	-10	261	1491	43	87761	-1	211	2399
	29,0092	-1	0,4578	-10	0,0261	0,1491	0,0043	8,7761	-1	0,0211	0,2399

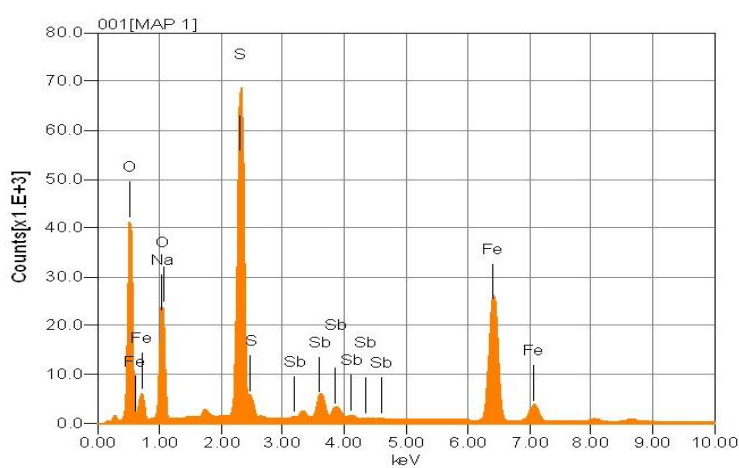
0

үлгү	Sb	Sc	Se	Sn	Sr	Te	Ti	U	V	W	Y	Zn	Zr
падыша - арагы менен ажыратуу													
кек	4180	-1	325	1833	43	881	168	-5	68	-10	-1	2045	14
	4,180	-1	0,032	0,183	0,004	0,088	0,016	-5	0,006	-10	-1	0,204	0,0014
көп кислоталык ажыратуу													
кек	3532	-1	275	1858	44	684	225	-5	66	-10	-1	2097	15
	3,532	-1	0,027	0,185	0,004	0,068	0,022	-5	0,006	-10	-1	0,209	0,0015

Эскертүү - таблицада кектеги элементтердин концентрациясынын терс мааниси берилген, б.а. фондук концентрациясы өтө жогору. Бул элементтер муздак буу ыкмасы менен аныкталат.



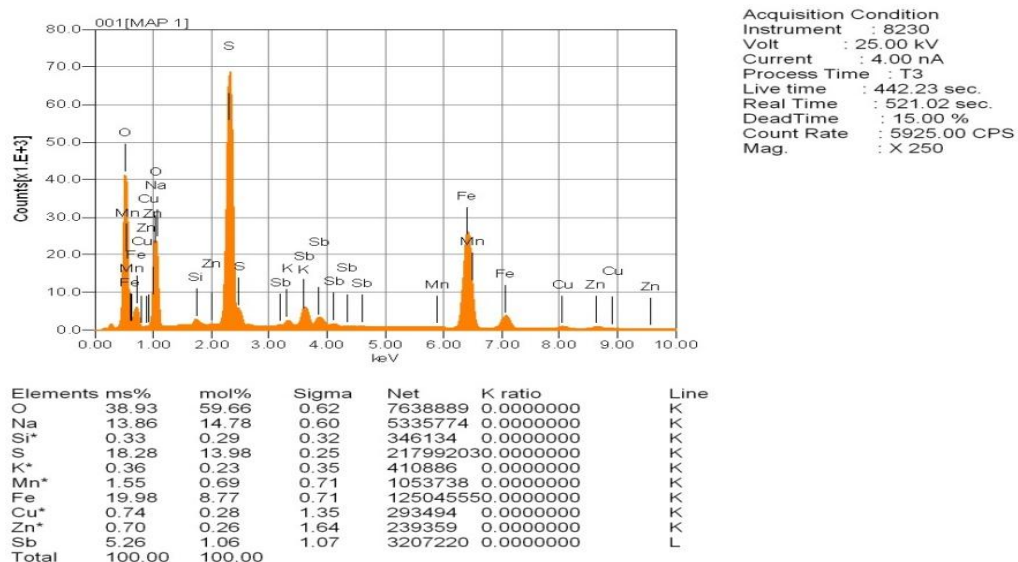
1 - сүрөт. КСК сурьма кегиндеги O, Na, Si, S, K, Mn, Fe, Cu, Zn, Sb таралышы жана өлчөмдөрү



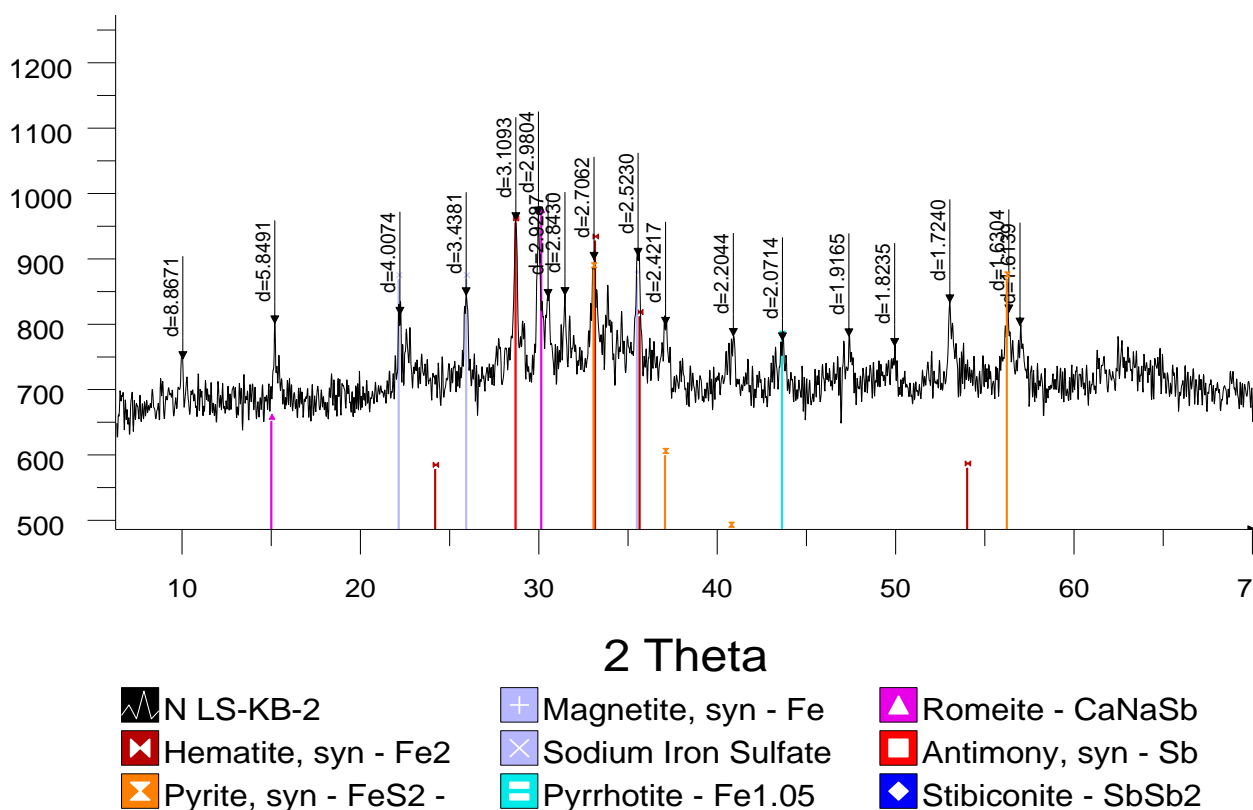
Acquisition Condition
Instrument : 8230
Volt : 25.00 kV
Current : 4.00 nA
Process Time : T3
Live time : 442.23 sec.
Real Time : 521.02 sec.
DeadTime : 15.00 %
Count Rate : 5925.00 CPS
Mag. : X 250

Elements	ms%	mol%	Sigma	Net	K ratio	Line
O	40.29	60.69	0.64	7667921	0.0000000	K
Na	14.26	14.95	0.62	5335567	0.0000000	K
S	18.93	14.23	0.26	217992130	0.0000000	K
Fe	20.92	9.03	0.75	124831560	0.0000000	K
Sb	5.60	1.11	1.11	3266409	0.0000000	L
Total	100.00	100.00				

КСК сурьма кегиндеги негизги элементтердин массалык жана молдук үлүштөрү (а)



2 - сүрөт. КСК сурьма кегиндеги негизги элементтер жана кошулмалардын массалык жана молдук үлүштөрү (б)



3 - сүрөт. КСК сурьма кегинин дифрактограммасы

3 - таблица. КСК сурьма кегинин фазалык курамы

Компоненттердин аталышы	Формуласы	Өлчөмү, %
гематит - кристоболит	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	25,5
пирит	FeS_2	21,2
магнетит	Fe_3O_4	12,4
темирдин (II)гексанатрий-тетрасульфаты	$\text{Na}_6\text{Fe}(\text{SO}_4)_4$	12,1
пирротин	$\text{Fe}_{1,05}\text{S}_{0,95}$	11
кальций антимонаты	$\text{CaNaSb}_2\text{O}_6(\text{OH})$	8,2
сурьманын гидроксокычкылы	$\text{SbSb}_2\text{O}_6(\text{OH})$	5,4
натрий алюминаты	NaAlO_2	2,65
периклаз	MgO	0,13
акиташ	CaO	1,67
Баардыгы:		100

Сурьма кек калдыгынын кычкыл чөйрөдө ажыроо процесси энтропиянын максимум маанисинде эсептелди (температура 298 ден 3098 К чейин өзгөргөн, басым 0,1 МПа түздү, 4 табл.). Фазанын курамы: моль/кг, парциалдык басым менен туюндурулду, мисалы кычкылтек (O_2) үчүн газ фазасында төмөнкүдөй концентрациялык берилиштер алынды: Т, К - 298, 848, 1448, 2298, 3048; С, моль/кг - 10,88; 10,88; 11,99; 12,77; 13,09; Р, МПа - 0,084; 0,084; 0,084; 0,078; 0,060.

4 - таблица. Сурьма кек калдыгы-кычкылтек системанын физика-химиялык жана термодинамикалык көрсөткүчтөрү. Р = 0,1 МПа, z = 0,48 - 0,19

Т, К	$V \cdot 10^2$, м ³ /кг	ΔS , кДж/(кг·К)	ΔI , кДж/кг	ΔU , кДж/кг	$C_p \cdot 10^4$, кДж/(кг·К)	$Mu \cdot 10^5$, Па·с	$Lt \cdot 10^5$, Вт/(м·К)	$Pr \cdot 10^3$
298	31,89	3,10	-4158,3	-4158,2	7468,7	1,82	2298,2	654,4
398	42,60	3,33	-4079,5	-4090,2	8246,7	2,30	3013,7	668,6
498	53,32	3,52	-3993,6	-4015,0	8843,7	2,72	3698,9	676,0
598	64,22	3,70	-3893,8	-3926,0	9337,2	3,11	4354,4	679,7
698	75,16	3,86	-3794,6	-3837,7	9731,4	3,46	4983,7	682,1
798	86,13	3,99	-3689,8	-3743,8	10115,2	3,80	5590,0	684,2
898	97,76	4,14	-3564,8	-3630,1	10470,8	4,13	6181,7	685,8
998	110,65	4,31	-3411,8	-3489,4	10088,0	4,47	6767,6	686,7
1098	125,03	4,47	-3244,8	-3335,8	10178,9	4,81	7343,8	687,3
1198	138,21	4,59	-3097,3	-3201,1	10185,4	5,12	7889,0	687,8
1298	151,25	4,70	-2964,2	-3080,7	10265,4	5,44	8403,7	685,8
1398	165,31	4,82	-2809,1	-2939,1	10245,9	5,89	8902,1	670,1
1498	181,99	4,96	-2608,2	-2754,0	10187,4	6,15	9320,0	670,5
1598	194,36	5,02	-2502,8	-2660,9	10241,5	6,42	9784,8	670,8
1698	210,24	5,13	-2326,8	-2500,1	10271,5	6,67	10197,7	671,1
1798	227,46	5,27	-2074,6	-2264,4	10216,3	6,93	10660,4	671,9
1898	245,99	5,49	-1678,9	-1886,3	10692,8	7,16	11030,0	672,7
1998	260,30	5,56	-1541,6	-1763,1	10733,8	7,40	11446,5	674,2
2098	276,49	5,64	-1368,3	-1605,5	10731,0	7,64	11761,7	677,8
2198	294,17	5,73	-1174,4	-1428,6	10731,2	7,86	12088,9	681,5
2298	312,54	5,82	-986,1	-1258,1	10692,6	8,04	12413,3	682,5

2398	333,11	5,91	-765,5	-1057,2	10633,1	8,20	12707,3	683,1
2498	348,73	5,97	-617,5	-924,6	10665,9	8,42	13118,5	682,6
2598	366,57	6,04	-430,8	-755,3	10687,0	8,62	13495,7	682,1
2698	393,34	6,17	-94,6	-444,5	10654,9	8,75	13734,1	681,9
2798	437,00	6,42	604,2	213,8	10543,9	8,92	14062,1	681,2
2898	464,84	6,55	948,3	531,3	10538,8	9,13	14397,6	679,4
2998	502,53	6,71	1449,3	996,8	10492,2	9,34	14645,9	676,3
3098	562,85	6,99	2302,1	1793,4	10332,6	9,52	14669,9	670,3

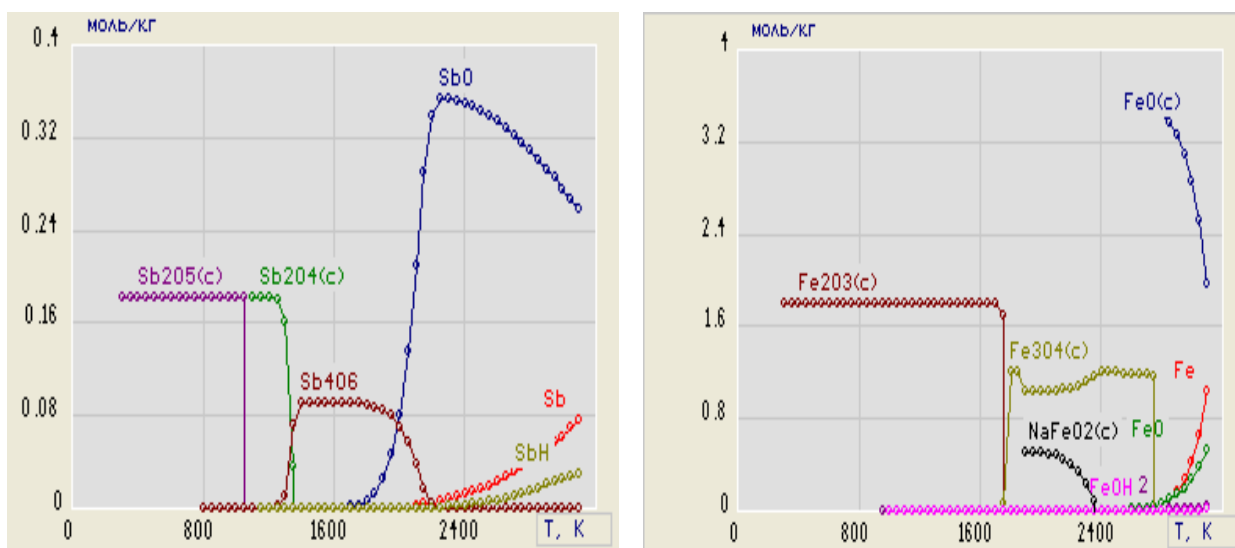
Бирдик көлөм (V), энтропия (S), динамикалык илээшкектик (Mu), жылуулук өткөргүчтүк (Lt), температуранын жогорулашы менен өсөт (4 табл.); энтальпия (I) жана ички энергиянын (U) маанилери температура 298 дан 2698 К чейин өзгөргөндө терс мааниге ээ, демек жогоруда изилденген процесстердин жүрүшү жана багыты энтальпиянын ($\Delta H < 0$) жана ички энергиянын ($\Delta U < 0$) маанилери менен тастыкталды. 2698 К баштап жогоруда көрсөтүлгөн термодинамикалык параметрлер оң мааниге ээ болуп, газ фазасында конденсирленген фазалардын ($z = 0,48 - 0,19$) массалык үлүшүнүн төмөндөшүн көрсөтөт. Прандтлдын бирдиксиз критериалдык саны (кинематикалык илээшкектиктин диффузия коэффициентине болгон катнашы) $Pr_T = 0,65 - 0,69$ аралыгында өзгөрөт жана ал сан газ фазасындагы анын теориялык маанисине дал келет. Ошондуктан, бул жагдай сурьма кек калдыгынын физика-химиялык моделин жана анын негизинде алынган эсептөөлөрдүн тууралыгын далилдейт (диссертациянын тиркемесин караңыз).

КСК сурьма кегинин негизги компоненттери: гематит, кристоболит, пирит, магнетит, темирдин гексанатрий-тетрасульфаты, пирротин, кальций антимонаты, сурьма гидроксокычкылы, натрий алюминат, периклаз жана акиташ. Ал эми андагы сурьманы кармаган заттар жогорку температурада кычкыл чөйрөдө ажырап, төмөнкү молекулалык компоненттерди, атомардык жана иондук бөлүкчөлөрдү пайда кылат (5 табл., 4 -5 сүрөт).

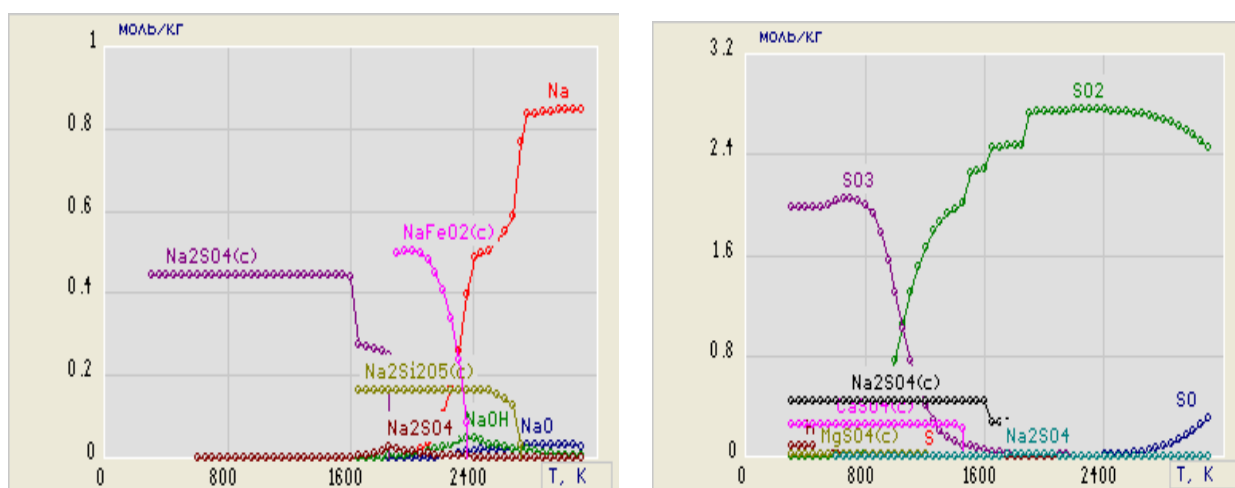
5 - таблица. КСК сурьма кек калдыгы-кычкылтек системасындагы сурьманы кармаган компоненттер жана бөлүкчөлөрдүн концентрациялары (C, моль/кг), $P = 0,1$ МПа, $T = 298 - 2698$ К, $\Delta H < 0$, $\Delta U < 0$

C, моль/кг	298	598	1048	1648	2048	2348	2698
Sb	-	-	-	0,375e-6	0,00101	0,01014	0,03102
Sb ₂	-	-	-	0,57e-10	0,517e-5	0,491e-4	0,5559e-4
Sb ₃	-	-	-	-	0,105e-8	0,196e-7	0,1579e-7
Sb ₄	0,1097e-11 (2098 К) – 0,1043e-11 (2648 К)						
Sb ⁻	-	-	-	-	0,278e-9	0,477e-7	0,5615e-6
SbO ₂ ⁻	-	-	-	0,645e-9	0,238e-5	0,197e-4	0,1533e-4
SbO	-	-	0,14e-11	0,629e-3	0,13528	0,35202	0,3219
SbH	-	-	-	0,554e-8	0,811e-4	0,00173	0,01109
SbS	-	-	-	-	0,138e-7	0,715e-6	0,9303e-5
SbO ₂	-	-	-	0,507e-6	0,999e-4	0,243e-3	0,2058e-3
Sb ₄ O ₆	-	-	0,323e-7	0,09093	0,05697	0,247e-4	0,6146e-9
Sb ₂ O ₄ (c)	0,18217 (1098 К) - 0,0364 (1348 К)						
Sb ₂ O ₅ (c)	0,1821	0,1821	0,1821	-	-	-	-

Сурьма кек калдыгы ажыраганда, компоненттер, атомардык, төмөнкү молекулалык жана иондук бөлүкчөлөр (диссертацияда берилген), ошондой эле SiO_2 (к), Al_2O_3 (к), Fe_3O_4 (к), MgSiO_3 (к), CaSiO_3 (к), $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (к), Sb_2O_4 (к), Sb_2O_5 (к) тибиндеги конденсирленген фазалар пайда болот. Кек калдыгындагы өлчөмдөрү чоң негизги металлдар жана алардын кошулмаларынын концентрациялык таралышы, температурадан көз карандылыктары 4 -5 сүрөттөрдө берилген: 298 - 1048 K, Sb_2O_5 (к) = 0,18217; 1248 K, Sb_2O_4 (к) = 0,17934; 1448 - 2148 K, Sb_4O_6 = 0,09108 - 0,09093 - 0,07944 - 0,01773; 2148 - 2948 K, SbO = 0,28925 - 0,35202 - 0,33822 - 0,33334 - 0,28473 - 0,27603 - 0,35202; 2348 – 2998 K, Sb = 0,01014 - 0,02005 - 0,0233 - 0,05613 - 0,06236; 2948 - 2998 K, SbH = 0,02317 - 0,02564.



4 - сүрөт. Сурьма кек калдыгынын ажыроосу жана газ фазасында сурьма менен темирди кармаган компоненттердин жана бөлүкчөлөрдүн концентрацияларынын температурадан көз карандылыктары



5 - сүрөт. Сурьма кек калдыгынын ажыроосу жана газ фазасында натрий менен күкүрттү кармаган компоненттердин жана бөлүкчөлөрдүн концентрацияларынын температурадан көз карандылыктары

Сурьманын кычкылдарынын (Sb_2O_5 (к), Sb_2O_4 (к), Sb_4O_6 , SbO) ичинен SbO өлчөмү (2148 - 2948 К) 1кг газ фазасында 0,289 - 0,352 моль түзөт (4 - сүрөт). Ал эми күкүрт, темир жана натрийдин массалык үлүштөрү КСК сурьма кек калдыгында арбын жана алардын концентрациялык таралышынын (моль/кг) температурадан көз карандылыгын 4 - 5 сүрөттөгү берилиштер тастыктайт (диссертацияны караңыз). Жогорудагы алынган натыйжалар, кекти баскычтуу балкып эритүүдө, андан: Sb_2O_5 (к), Sb_2O_4 (к), Sb_4O_6 , SbO , металлдык сурьманы (Sb) жана сурьманын гидридин (SbH) алуу мүмкүнчүлүктөрү орун аларын көрсөттү.

Сурьма кек калдыгынан алынган заттар кошундуларды кармайт, ошондуктан алынган катуу фаза, андан ары кычкыл чөйрөдө (авторефераттын 5 бетин кара): сурьма кеги (сурьманын сульфиди) - темир хлориди (III) - туз кислотасы (2), сурьма кеги (сурьманын сульфиди) - марганецтин кош кычкылы (IV) - күкүрт кислотасы - натрийдин хлориди (3) Гиббс энергиясынын минималдык абалында, б.а. системаларда тең салмактуулук толук орун алганда эсептелип, эритмеде пайда болгон заряддалган бөлүкчөлөр (катион жана аниондор) менен молекулалардын концентрацияларынын таралышы табылды (диссертациядагы тиркемени кара). Газ жана суюк чөйрөдөгү жайгашкан компоненттер алардын системадагы эрүү жөндөмдүүлүгүнө, фазалардагы тең салмактуулук жана жумушчу концентрацияларынын өзгөрүшүнө байланыштуу экендиги белгиленди.

Экинчи системанын (2) катуу фазасында: FeCl_2 , FeCl_3 , As_2S_3 , S , **SbOCl** , SiO_2 пайда болоору байкалды, б.а. кектеги сурьма бирикмелери (SbS , Sb_2S_3) сурьманын хлор кычкылына (SbOCl) айланды. Эритмедеги сурьманы кармаган компоненттердин ар кандай температурадагы (288 - 358 К) таралыштары: рН, кычкылдануу калыбына келүү потенциалын (Еh), иондук күчтү (I) аныктоого мүмкүнчүлүк түздү: (2) сурьма кеги (сурьманын сульфиди) - FeCl_3 - HCl 288 К, рН = 6,76, Еh = 0,58 В; 298 К, рН = 6,40, Еh = 0,58 В; 318 К, рН = 4,93, Еh = 0,60 В; 333 К, рН = 3,94, Еh = 0,62 В; 358 К, рН = 2,67, Еh = 0,65 В, иондук I = 10. Изделген системада (2) суутектик көрсөткүч рН = 6,67 - 2,67 чейин өзгөрөт, б.а. реакциянын чөйрөсү кычкыл, демек эритмеде (SbOCl) сурьманын хлор кычкылы чөкмөгө түшөт. Ага аммоний суу кычкылын (же натрий карбонатын) щелочтуу чөйрөдө кошкондо сурьманын (Sb_2O_3) кычкылы пайда болот. Сурьманын кек калдыгын темир хлориди (III) - туз кислотасында эритүүнүн оптималдык температурасы (Т = 358 К), рН = 2,67 жана Еh = 0,65 В, б.а. кычкылдандыруучу чөйрөнүн параметрлери белгиленди (Еh>0).

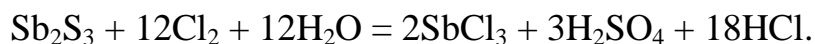
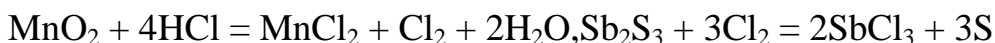
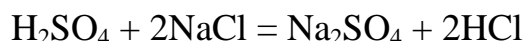
Сурьма кеги (сурьманын сульфиди) - марганецтин кош кычкылы (IV) - күкүрт кислотасы - натрийдин хлориди (3) системасы 288 - 358 К, басым Р = 10^5 Па басым кезинде изилденди. Изилдөөнүн жыйынтыгы тең салмактуулук курамды, рН, Еh, иондук күч (I) маанилерин берди жана компоненттердин, заряддалган иондордун, анын ичинде хлорду кармаган бөлүкчөлөрдүн (CaCl^+ , FeCl^+ , FeCl^{+2} , MgCl^+ , MnCl^+ , Cl^-) ар кандай фазалардагы (г, с, к) концентрациялык таралыштарын көрсөттү. Оптималдык суутектик көрсөткүч (рН) 1,96, б.а. кычкыл чөйрө. Мындай чөйрөдө сурьма кек калдыгынан

сурьма хлор кычкылын алып, андан ары аны сурьма кычкылдарына (Sb_2O_3 , Sb_2O_5) өткөрүүгө болот. Системадагы (3) оптималдык параметрлер; $P = 10^5$ Па 288 К, $\text{pH} = 2,05$, $E_h = 1,14$ В; 298 К, $\text{pH} = 1,96$, $E_h = 1,15$ В; 318 К, $\text{pH} = 2,02$, $E_h = 1,13$ В; 338 К, $\text{pH} = 2,14$, $E_h = 1,12$ В; 358 К, $\text{pH} = 2,3$, $E_h = 1,1$ В; pH маанилери 1,96 дан 2,3 чейин өзгөрөт, ал эми иондук күч оңго барабар.

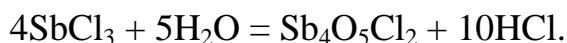
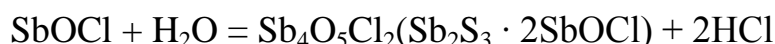
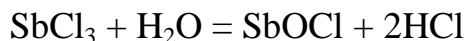
Сурьма кеги (сурьманын сульфиди) - марганецтин кош кычкылы (IV) - күкүрт кислотасы - натрийдин хлориди (3) системасы төмөндөгүдөй химиялык реакциялар менен шартталары белгиленди:



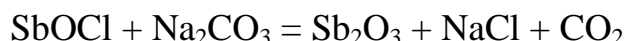
Сурьма кегиндеги Sb_2S_3 эрүү процесси төмөнкү реакциялар менен коштолот [Соложенкин П.М.]:



Кек калдыктагы сурьманын сульфидин MnO_2 - H_2SO_4 - NaCl чөйрөсүндө эритүү, аны баштапкы абалда SbCl_3 , андан кийин сурьманын кычкылдарына (III жана V) өткөрүүгө мүмкүнчүлүк берди. Пайда болгон сурьманын хлориди (III) баскычтуу гидролизге учурайт:



Сурьма кычкылын (III) алуу, сурьманын хлор кычкылын аммоний суу кычкылы же натрий карбонаты менен аракетке киргизүүнүн негизинде ишке ашырылат:



ал эми алынган сурьма кычкылы (III) кычкылтек менен реакцияга киргенде сурьманын бештик кычкылы алынат: $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = \text{Sb}_2\text{O}_5$.

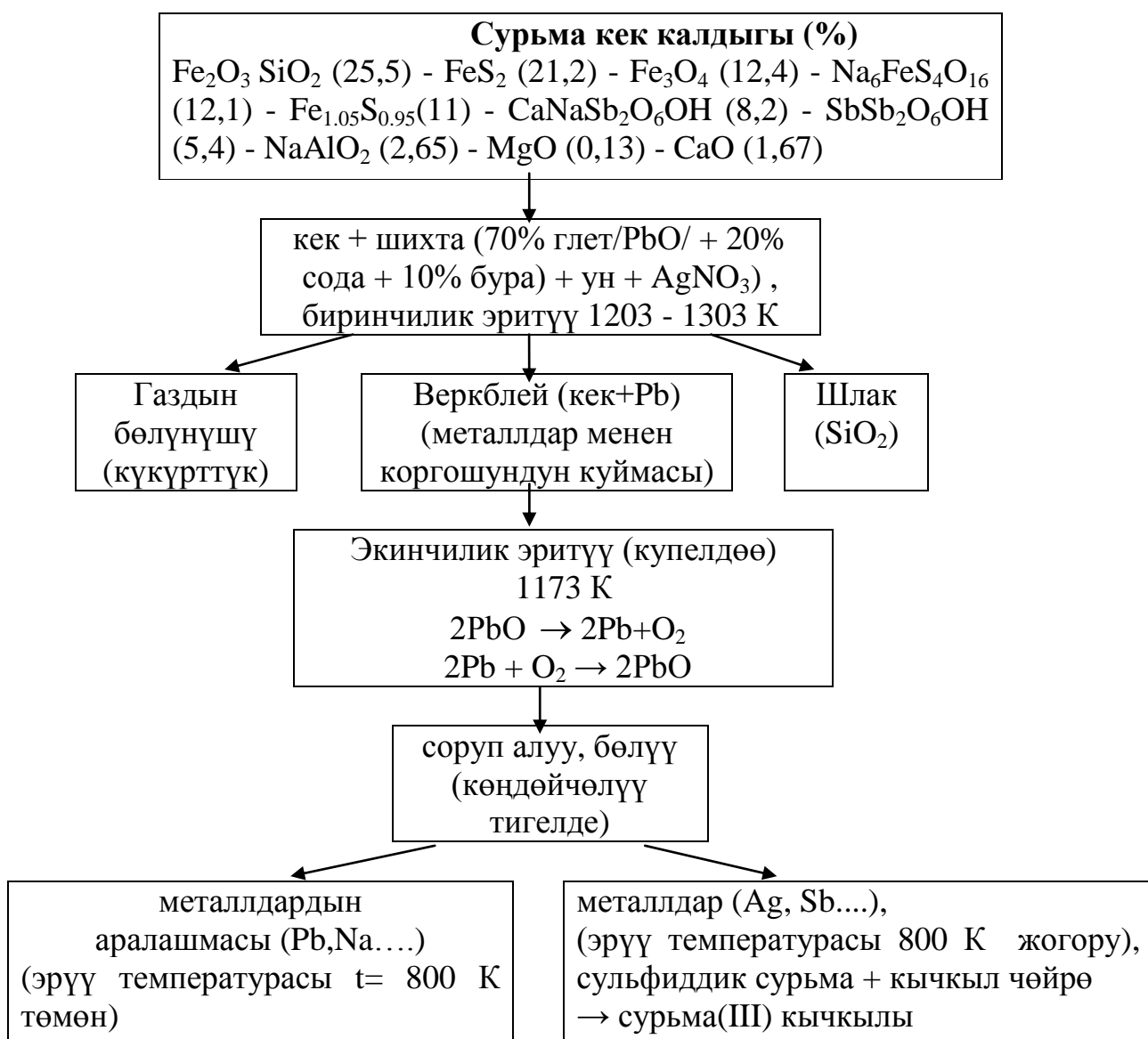
Системаларда сурьманы хлорлоочу агент катары туздардын эритмелери (NaCl , FeCl_3) колдонулду, ошондуктан газ фазасында зыяндуу фосген жана күкүртүү суутек пайда болгон жок, ал эми катуу фазада болсо күкүрт орун алды, демек, айлана - чөйрөнү булгоочу заттардын техногендик басымы азайды.

Натыйжада, сунушталган кек калдыгынын физика-химиялык модели жана анын ажырашы көп компоненттүү гетерогендик системаларды (1 - 3) изилдөөнүн негизинде, системага кирген элементтердин массалык (салмактык) баланстарын түзүү жана алардын айкеш келиши менен тастыкталды.

Сурьма кек калдыгын эки баскычтуу балкытып эритүү жана кектен сурьманын кычкылын (III) алуунун принципиалдык технологиялык схемасы

Сурьма кек калдыгы ажыраганда конденсирленген сурьманын кычкылдары 1098 - 1248 К чегинде пайда болот (5 табл.), ошондуктан аларды алуу процесси эки баскычтуу балкып эритүүнү камтыды. Кектин үлгүсү (өлчөмү $0,05-0,1 \cdot 10^{-3}$ м, массасы 5 - 40 г) кургатуучу шкафта 371 - 383 К кургатылып терминатор - 100 тибиндеги (же ДСА 400 тиштүү) талкалагычта майдаланды. Андан ары үлгүнүн сызыктуу өлчөмү ESSA шар тегирменинде $0,027 \cdot 10^{-3}$ м чейин жеткирилди. Андан кийин майдаланган үлгүнүн негизинде (кек : шихта = 1:3) шихта (70% глет/ PbO / + 20% сода + 10% бура) даярдалып, алынган масса буудай уну (1 - 3г), күмүш нитраты (0,2 мл) менен аралаштырылды. Мында ун кычкыл чөйрөнү кармаш үчүн, ал эми коргошундун кычкылы (PbO) куйманы пайда кылуу жана күмүштүн нитраты (баалуу металлдарды сиңирип алуу), б.а. коргошун - күмүш коллектору катары колдонулат. Ошентип, алынган шихта полиэтилендик пакетке салынып, бир өңчөй масса болгонго чейин жарым саат аралаштырылып, андан кийин тигелге жүктөлүп, мешке салынды. Мештин температурасы 1328 – 1473 К. Мындай шартта шихта аралашмасы 45 - 50 мүнөттө балкып эрип, коргошундун кектеги металлдар менен болгон көп компоненттүү куймасын (веркблей) пайда кылат (1203 - 1303 К), ал эми газдар өз алдынча бөлүнөт. Алынган куйма чоюн идишчелерге куюлуп, абада 10 - 15 мүнөт муздатылат. Демек, биринчилик эритүүдө металлдар жана алардын бирикмелери коргошун-күмүш коллекторуна жутулуп куйманы пайда кылат жана ал кварц таштандысы (шлагы) менен капталат. Коргошун куймасынын бетиндеги кварц шлагы балка менен чагылып тазаланат. Куйманы экинчилик эритүүдө (купелдөө) мештин температурасы 1253 К түзөт. $2\text{PbO} \rightarrow 2\text{Pb} + \text{O}_2$ реакциясын ишке ашыруу максатында /коргошундун балкып эрүү температурасы 600 К (327°C) / веркблей алдын ала 10 - 15 мүнөт 1053 К ысытылат. Купелдөө процессинде мештин майда көзөнөктүү ак түстөгү беттери айрым щелочтук, щелочтук жер металлдар, коргошун, сейрек кездешүүчү башка металлдардын сорулушунан сары түскө өтөт. Тигелдин түбүндө эрүү температурасы 800 К жогору болгон металлдардын

аралашмасы, анын ичинде сурьма жана анын кошулмалары дагы орун алат. Алынган күмүш-сурьма бирикмесинин бетинен коргошундун акыркы бөлүкчөлөрүн алып тазалагандан кийин, ал жаркырай түшөт, бул болсо коргошун куймасын экинчилик эритүү (купелдөө) процессин аяктоонун мүнөзүн билдирет. Андан ары бирикме муздатылып спектрдик анализ жүргүзүлөт. Изилдөөлөрдүн негизинде сурьма кек калдыгынан эки баскычтуу балкытып эритүү менен сульфиддик сурьманы жана аны кычкыл чөйрөдө эритмеге өткөрүү менен сурьманын кычкылын алуунун принципиалдык технологиялык схемасы иштелип чыкты (сүрөт - 6).



6 - сүрөт. Сурьма кек калдыгын эки баскычтуу балкытып эритүү жана кектен сурьманын кычкылын (III) алуунун принципиалдык технологиялык схемасы

ЖЫЙЫНТАКТАР

1. Сурьма кек калдыгынын (КСК) фазалык жана элементтик курамдары аныкталды. Сурьма кекте кальций антимоноаты $\text{CaNaSb}_2\text{O}_6(\text{OH})$ жана сурьманын гидроксокычкылы $\text{SbSb}_2\text{O}_6(\text{OH})$ түрүндө кездешери белгиленди. Кектеги сурьманын суммардык өлчөмү 3,53 - 4,5% түздү.
2. Сурьма кек калдыгынын физика-химиялык модели түзүлдү жана кектин газ-суюктук чөйрөдөгү ажыроо процесси изилденди. Компоненттердин жана бөлүкчөлөрдүн газ - суюктук чөйрөдөгү тең салмактуулук курамы жана концентрациялык таралышы аныкталды. Кектин ажыроосунун жүрүшү жана багыты энтальпиянын ($\Delta H < 0$), ички энергиянын ($\Delta U < 0$) терс маанилери менен тастыкталды.
3. Сурьма кек калдыгында күкүрт, темир, натрийдин кармалышы арбын жана алардын кошулмалары ажыроодо компоненттер, бөлүкчөлөр жана конденсирленген фазалар пайда болот: $\text{SiO}_2(\text{к})$, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к})$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к})$, $\text{MgSiO}_3(\text{к})$, $\text{CaSiO}_3(\text{к})$, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{к})$, $\text{Sb}_2\text{O}_4(\text{к})$, $\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{к})$.
4. Сурьма кек калдыгынан алынган сурьманын конденсирленген кошулмалары 1098 - 1248 К пайда болот, ошондуктан катуу фазаны эки баскычтуу балкытып эритип, кектеги сурьманын сульфидин кычкыл чөйрөдө сурьманын кычкылына (III) өткөрүүнүн жана алуунун принципалдык технологиялык схемасы түзүлдү.
5. Сурьманын сульфидин кычкыл чөйрөдө хлорлоодо туздар (FeCl_3 , NaCl) колдонулду жана алар сульфидди сурьманын хлор кычкылына (SbOCl) өткөрүүгө шарт түздү. Пайда болгон SbOC аммонийдин суу кычкылы (же натрий карбонаты) менен аракеттенишкенде сурьманын кычкылы (III) алынды. Натыйжада, эритмеден зыяндуу фосген, күкүрттүү суутек бөлүнүп чыккан жок, б.а. элементардык күкүрт чөкмөгө түштү.

ДИССЕРТАЦИЯ БОЮНЧА ЖАРЫККА ЧЫККАН МАКАЛАЛАРДЫН ТИЗМЕСИ

1. **Тунгучбекова Ж.Т.** Подбор окислителей для триоксида сурьмы [Текст] / К.Д. Дубанаева, Ж.Т. Тунгучбекова, М.У. Усубакунов и др. // Вестник КНУ им. Ж. Баласагына. - Бишкек, 2011. Спец. выпуск – С. 44 - 47.
2. **Тунгучбекова Ж.Т.** Концентрационное распределение сурьмусодержащих частиц в системе: $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-MnO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$ при различных температурах [Текст] / З.К. Маймеков, Д.А. Самбаева, Ж.Т.Тунгучбекова и др. // Мат. Межд. научно-прак. конф. - Тараз, 2013. - Т.1. - С. 16 - 19.
3. **Тунгучбекова Ж.Т.** Физико-химическое моделирование системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-K}_2\text{MnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-ZnCl}_2$ и прогнозирование химического состава продуктов реакции [Текст] / Д. А. Самбаева, Э. А. Шабданова, Ж.Т. Тунгучбекова и др. // XXIV Межд. научно-прак. конф. Сб. статей. - Россия. Пенза, 2013. -С. 127 - 130.
4. **Тунгучбекова Ж.Т.** Сурьмусодержащие системы и их термодинамические характеристики [Текст] / Ж.Т.Тунгучбекова // Известие вузов. - Бишкек, 2013. - №3. - С. 103 - 109.

5. **Тунгучбекова Ж.Т.** Изучение системы: $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-K}_2\text{MnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-ZnCl}_2$ с целью выщелачивания сурьмы в окислительной среде [Текст] / Э.А. Шабданова, Д.А. Самбаева, Ж.Т.Тунгучбекова и др. // V Межд. научно-практ. конф. - Тараз, 2013. - С. 167 - 171.
6. **Тунгучбекова Ж.Т.** Деструкция сурьмяного кека в окислительной среде [Текст] / Ж.Т.Тунгучбекова, Д.А. Самбаева, З.К. Маймеков // Вестник ТарГУ им.М.Х.ДУЛАТИ «Природопользование и проблемы антропосферы». - 2014. - №2. - С. 92 - 100.
7. **Тунгучбекова Ж.Т.** Хлорирование сурьмяного кека в окислительной среде: $\text{MnO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$ и получение оксида сурьмы (V) [Текст] / Д.А. Самбаева, Ж.Т.Тунгучбекова, З.К. Маймеков // Известие КГТУ им. И. Раззакова. - Бишкек, 2014. - №32 (1). - С. 375 - 379.
8. **Тунгучбекова Ж.Т.** Физико-химические выщелачивания сурьмяного кека в среде оксида марганца (IV), серной кислоты и хлорида натрия [Текст] / З.К. Маймеков, Д.А. Самбаева, Ж.Т.Тунгучбекова и др. // Известие КГТУ им. И. Раззакова. - Бишкек, 2014. - №33 - С. 284 - 286.
9. **Тунгучбекова Ж.Т.** Физико-химическое моделирование системы: сульфид сурьмы - яблочная кислота-вода при минимуме энергии Гиббса [Текст] / З.К. Маймеков, Д.А. Самбаева, Ж.Т.Тунгучбекова // Известие КГТУ им.И.Раззакова. - Бишкек, 2016. - №1(37). - С. 187 - 190.
10. **Тунгучбекова Ж.Т.** Физико-химическое моделирование системы: оксид сурьмы - молочная кислота-вода при минимуме энергии Гиббса [Текст] / З.К. Маймеков, Д.А. Самбаева, Ж.Т.Тунгучбекова // Известие КГТУ им. И. Раззакова. - Бишкек, 2017. - №3(43). - С.224-227.
11. **Тунгучбекова Ж.Т.** Выщелачивание отвального сурьмяного кека в окислительной среде с целью получения оксида сурьмы [Текст] / Ж.Т.Тунгучбекова, З.К. Маймеков, Д.А. Самбаева, У.З.Маймеков, // Проблемы региональной экологии. – Россия. Москва, 2018. - №.4 - С. 134 - 140
12. **Тунгучбекова Ж.Т.** Деструкция сурьмяного кека и прогнозирование образования оксидов сурьмы в газовой фазе [Текст] / З.К. Маймеков, Д.А. Самбаева, Ж.Т.Тунгучбекова, С.П. Исматиллаев, М.К. Маймеков, А.З. Укелеева // Известие НАН КР - Бишкек, 2018. - №.5 - С. 47 - 56
13. **Тунгучбекова Ж.Т.** Возможности переработки отвальных кеков, как сырья техногенного образования [Текст] / Ж.Т.Тунгучбекова, Д.А. Самбаева, З.К.Маймеков, А.З.Укелеева // Проблемы региональной экологии. – Россия. Москва, 2018. - № 5. - С.59-65.

ШАРТТУУ БЕЛГИЛӨӨЛӨР

С - жумушчу концентрация, кг/м^3 ; C^* - тең салмактуу концентрация, кг/м^3 ; C_p - жылуулук сыйымдуулук, $\text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$; I - энтальпия, кДж/кг ; L_t - жылуулук өткөрүмдүүлүк коэффициенти, $\text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$; MM_q - газ фазасынын молярдык массасы, г/моль ; Mu - динамикалык илээшкектик коэффициенти, $\text{Па}\cdot\text{с}$; μ - молдук сан, моль/кг ; Pr' - Прандтлдын саны; R_q - газ туруктуулугу, $\text{Дж/(кг}\cdot\text{К)}$; S - энтропия, $\text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$; U - ички энергия, кДж/кг ; V - бирдик көлөм, $\text{м}^3/\text{кг}$; z - конденсирленген фазанын массалык үлүшү.

Тунгучбекова Жылдыз Тунгучбекованын

«Кычкыл чөйрөдө сурьма кек калдыгын ажыратуу процессин физика-химиялык моделдештирүү жана сурьманын кычкылын (III) алуу» деген темада 02.00.01 - органикалык эмес химия адистиги боюнча химия илимдеринин кандидаты илимий даражасын алууга талаптанып жазылган диссертациясынын

КОРУТУНДУСУ

Негизги сөздөр: сурьма, кек, калдык, чөйрө, кычкылтек, ажыроо, концентрация, таралыш, физика-химиялык модел

Изилдөө объектиси: сурьма кек калдыгынын элементтик, фазалык курамы; газ-суюк фазаларда сурьманын кычкылдарынын таралышы, компоненттердин тең салмактуулук жана жумушчу концентрациялары, химиялык, физика-химиялык, термодинамикалык мүнөздөмөлөрү.

Иштин максаты: Сурьма кек калдыгын (КСК) газ-суюктук чөйрөдө ажыратуу процессинин физика-химиялык негизин түзүү жана кектин негизинде сурьманын кычкылын (III) алуу.

Изилдөөнүн ыкмалары жана жабдуулар: атомдук-абсорбциялык, рентген-фазалык, растрдык-электрондук микроскопия, рентген-спектралдык микроанализдер; химиялык, физика-химиялык, термодинамикалык ыкмалар; гетерогендик системаны энтропиянын максималдык жана Гиббстин энергиясынын минималдык маанилеринде моделдөө ыкмалары. Аппараттар: спектрометрлер: AAnalyst 800, ICP OES Optima 7000; аппарат D8 Advance, электрондук-зондук микроанализатор JXA - 8230.

Алынган жыйынтыктар жана алардын жаңылыктары. Сурьма кек калдыгынын фазалык жана элементтик курамы, физика-химиялык модели, компоненттердин тең салмактуулук курамы жана концентрациялары биринчи жолу аныкталды. Сурьманы кармаган компоненттер жана бөлүкчөлөрдүн фазалардагы концентрациялык таралышы табылды; сурьманын кычкылдары газ фазасында: $\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{к})$, $\text{Sb}_2\text{O}_4(\text{к})$, Sb_4O_6 , SbO тибинде болушу, мындан сырткары металлдык сурьма (Sb) жана сурьманын гидриди (SbH) орун алары белгиленди; конденсирленген заттардын физика-химиялык жана термодинамикалык параметрлери эсептелди; металлдардын хлориддери (FeCl_3 , NaCl) менен туз кислотасынын, ал эми марганецтин кош кычкылынын (IV) күкүрт кислотасы жана хлорид натрийдин чөйрөсүндө, сурьманын кек калдыгындагы сурьманын сульфидинин сурьманын хлор кычкылына (SbOCl) айланышы жана анын негизинде сурьманын кычкылынын (III) алынышы белгиленди. Сурьманын кек калдыгын балкытып эритип куймага өткөрүү, сурьманын кычкылын баскычтык бөлүүнүн жана алуунун принципиалдык технологиялык схемасы иштелип чыкты.

Колдонуу сунуштары. Сурьманын кек калдыгынын химиялык, физика-химиялык, термодинамикалык, спектралдык параметрлери органикалык эмес химия жана органикалык эмес заттардын технология курстарын окууда адистик материал катары сунушталат.

Колдонуу чөйрөсү. Принципиалдык технологиялык схема кек калдыгынан сурьманын кычкылын алууда колдонулушу ыктымал.

РЕЗЮМЕ

диссертации Тунгучбековой Жылдыз Тунгучбековны на тему: «Физико-химическое моделирование процесса деструкции сурьмяного кека в окислительной среде и получение оксида сурьмы (III)» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия

Ключевые слова: сурьма, кек, отход, среда, кислород, деструкция, концентрация, распределение, физико-химическая модель.

Объект исследования: фазовые и элементные составы сурьмяного кека; концентрационное распределение оксидов сурьмы в газо-жидкостной среде; равновесные и рабочие концентрации компонентов; химические, физико-химические, термодинамические характеристики систем.

Цель работы. Разработка физико-химических основ деструкции отвального сурьмяного кека КСК в газо-жидкостной среде и получение из кека оксида сурьмы (III).

Методы исследования и аппаратура: атомно-абсорбционные, рентгенофазовые, растровая - электронная микроскопия, рентгеноспектральные микроанализы; химические, физико-химические, термодинамические методы расчета гетерогенной системы и ее моделирование при максимальных значениях энтропии и минимальных значениях энергии Гиббса. Аппаратура: спектрометры AAnalyst 800, ICP OES Optima 7000; аппарат D8 Advance, электронно-зондовый микроанализатор JXA - 8230.

Полученные результаты и их новизна. Установлены элементные, фазовые составы сурьмяного кека КСК и на их основе составлена его физико-химическая модель. Впервые определены концентрационные распределения сурьмусодержащих компонентов и частиц в фазах. Отмечено, что в газовой фазе содержатся оксиды сурьмы в виде: $\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{к})$, $\text{Sb}_2\text{O}_4(\text{к})$, Sb_4O_6 , SbO , а также встречаются металлическая сурьма (Sb) и гидрид сурьмы (SbH). Рассчитаны физико-химические и термодинамические параметры конденсированных фаз. Выщелачивание сурьмяного кека с хлоридами металлов (FeCl_3 , NaCl) в среде соляной кислоты, а также диоксидом марганца (IV) в среде серной кислоты и хлорида натрия позволило перевести сульфид сурьмы в хлороксид сурьмы (SbOCl) с последующим получением оксида сурьмы (III). Осуществлена двухстадийная плавка сурьмяного кека КСК и составлена принципиальная технологическая схема получения оксида сурьмы (III).

Рекомендации по использованию. Химические, физико-химические, термодинамические, спектральные параметры сурьмяного кека полезны в специальных курсах неорганической химии и технологии неорганических веществ.

Область применения. Принципиальная технологическая схема деструкции сурьмяного кека в окислительной среде может быть использована при получении оксида сурьмы (III) из отвальных кеков.

RESUME

of the dissertation of Tunguchbekova Zhyldyz Tunguchbekovna on the theme "Physico-chemical modeling of the process of destruction of antimony cake in oxidizing environment and production of antimony (III) oxide" presented for candidate of chemical science degree on specialty 02.00.01 - inorganic chemistry

Keywords: antimony, cake, waste, environment, oxygen, destruction, concentration, distribution, physico-chemical model.

Object of research: phase and elemental composition of antimony cake; concentration distribution of antimony oxides in the gas phase; equilibrium and working concentrations of components with different component ratios and temperature regime parameters; chemical, physicochemical, thermodynamic characteristics and changes in the properties of the system.

The purpose of the work development of physico-chemical bases of destruction of dump KSK antimony cake in a gas-liquid medium and production of antimony (III) oxide from a cake.

Research methods and equipment: atomic absorption, X-ray phase, energy - dispersive spectral analyzes; chemical, physic - chemical, thermodynamic methods for calculating a heterogeneous system and modeling it at maximum values of entropy and minimum values of Gibbs energy. Equipment: atomic Absorption Spectrometer AAnalyst 800, optical emission spectrometers inductively coupled plasma ICP OES Optima 7000, apparatusD8 Advance, electron-probe mikroanalizatorJXA-8230.

Obtained results and their novelty: The equilibrium compositions and concentrations of the components in the antimony cake are determined for the first time and the elemental composition of the cake is established on their basis. The concentration distributions of the antimony-containing components and particles in the phases are established for wide ranges of temperature variation and the ratio of the initial substances; It was noted that in the gas phase antimony oxides are contained in the form: Sb_2O_5 (c), Sb_2O_4 (c), Sb_4O_6 , SbO , and also metal antimony (Sb) and antimony hydride (SbH). Physicochemical and thermodynamic parameters of the condensed phases are calculated. Leaching of antimony cake with metal chlorides (FeCl_3 , NaCl) in a hydrochloric acid medium, as well as manganese dioxide (IV) in a medium of sulfuric acid and sodium chloride, allowed the transfer of antimony sulfide to antimony chloride (SbOCl), followed by the production of antimony (III) oxide. Two stages melting of antimony cake is carried out and a basic process scheme for the production of antimony oxide is made.

Recommendations of use. The physico - chemical and thermodynamic parameters of antimony cake are useful in special courses in inorganic chemistry and technology of inorganic substances.

Field of application: The principal technological scheme for the destruction of antimony cake in an oxidizing environment can be used in the preparation of antimony (III) oxide from dump cakes.